

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/027788 A1(51) 国際特許分類: H01B 1/06, H01M 10/40, C07C
217/08, 311/48, H01G 9/058, 9/038267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁目2番3号
日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011978

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒104-0061 東
京都 中央区 銀座二丁目1番12号 銀座大塚ビル
2階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年9月19日 (19.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

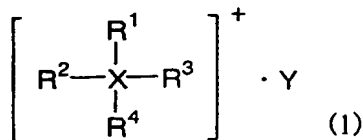
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-274348 2002年9月20日 (20.09.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡
績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];
〒103-8650 東京都 中央区 日本橋人形町二丁目3番
1号 Tokyo (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 圓尾 龍哉
(MARUO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県 千
葉市緑区 大野台一丁目2番3号 日清紡績株式
会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 丸金 祥子
(MARUKANE, Shoko) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県 千
葉市緑区 大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究
開発センター内 Chiba (JP). 増田 現 (MASUDA, Gen)
[JP/JP]; 〒267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁
目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター
内 Chiba (JP). 佐藤 貴哉 (SATO, Takaya) [JP/JP]; 〒添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE, ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITORS, AND NONAQUEOUS ELEC-
TROLYTE SECONDARY CELLS

(54) 発明の名称: 非水電解質、電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池

an integer of 1 to 4), or any two of R¹ to R⁴ may form a ring, with the proviso that at least one of R¹ to R⁴ is an alkoxyalkyl group described above; X is nitrogen or phosphorus; and Y is a monovalent anion.(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte comprising both an ionic fluid which is represented by the general formula (1) and takes a liquid form at 50°C or below and an ionically conductive polymer. This electrolyte brings about secondary cells and electrical double layer capacitors which are excellent in charge/discharge efficiency, stability, low-temperature characteristics, and so on: (1) wherein R¹ to R⁴ are each independently alkyl having 1 to 5 carbon atoms or an alkoxyalkyl group represented by the general formula: R' -O- (CH₂)_n- (wherein R' is methyl or ethyl and n is

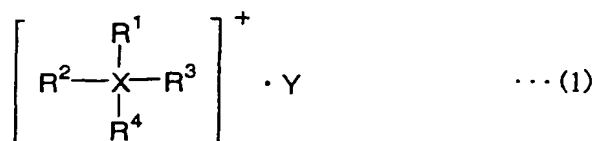
/続葉有/

WO 2004/027788 A1



(57) 要約:

下記一般式（１）で示され、５０℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなる非水電解質。これにより、充放電効率、安定性および低温特性等に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを与える非水電解質が得られる。



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数１～５のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基（ R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は１～４の整数である。）を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか２個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも１つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

明 細 書

非水電解質、電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池

技術分野

- 5 本発明は、非水電解質並びにこの非水電解質を用いた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池に関する。

背景技術

- 10 イオン性化合物は、通常、プラスに帯電したカチオンとマイナスに帯電したアニオンとが、静電的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与える。

- 15 このイオン性化合物の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つイオン性化合物は、特に室温熔融塩またはイオン性液体と呼ばれている。一般的に、イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

- 20 上記イオン性液体を電池等の電解質へ応用する研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空気中での取り扱いが困難であるという欠点を有しており、その応用が十分になされているとは言えなかった。

- 25 このような状況下、1992年にWilkesらによって報告された1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、空気中でも取り扱うことのできる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになった。

このような背景から、イオン性液体を非水電解質二次電池の電解質として使用する試みが次第になされ始め、例えば、特許文献1（特開平8-245828号公報）、特許文献2（特開平10-265673号公報）および特許文献3（特開平10-265674号公報）では、常温熔融塩（イオン性液体）と高分子化合物（およぼりチウム塩）とを含む高分子化合物複合体を用いた固体電解質が開示され、このような高分子化合物複合体を用いた固体電解質は、液体の電解質使用時における漏液が発生し易いという問題を改善することが可能である。

10 上記各特許文献では、環状アミジンオニウム塩、ピリジンオニウム塩、有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩などを常温熔融塩として用いているが、これらの常温熔融塩は、その電位窓がそれほど広くないため、二次電池等の充放電時に塩が還元分解を受け易いため、劣化し易く、実用上十分な性能を備えているとは言い難い。

15 また、上記常温熔融塩は、凝固点が比較的高いことから、電池等の低温特性を高めるという点において、未だ不十分である。

さらに、上記高分子化合物複合体を用いた電解質には、高分子自体にイオン導電性がない、または乏しいため、高分子複合体にした際にイオン導電性が大きく低下してしまうという問題もある。

20 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体および高分子化合物を含み、充放電効率、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を与える非水電解質、並びにこの非水電解質を備えた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

25

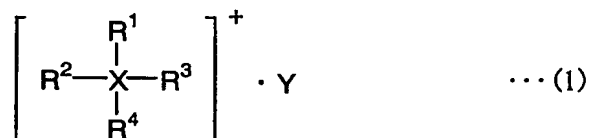
発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩が、イオン性液体としての性状

を有すること、およびこれらのイオン性液体が、低い温度においても液体の性状を示し、かつ、広い電位窓を有しているため、電池等の充放電時に還元分解を受けにくいということを見いだすとともに、このイオン性液体とイオン導電性高分子化合物とを含む非水電解質を電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池の非水電解質として用いることで、充放電効率に優れ、しかも、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池等が得られることを見だし、本発明を完成した。

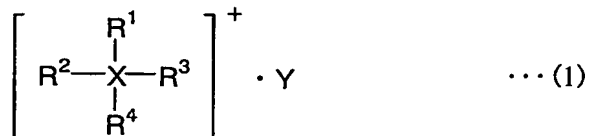
すなわち、本発明は、

1. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質、



- 〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基（ R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。）を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

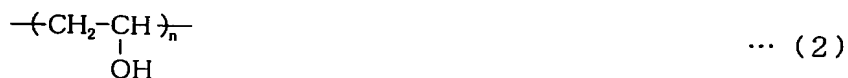
2. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質、



- 〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアル

キル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアル
 キル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ~ 4 の整数で
 ある。) を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個
 の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なく
 とも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。X は窒素原子またはリン
 5 原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。]

3. リチウム塩を含むことを特徴とする 1 または 2 の非水電解質、
4. 前記リチウム塩が、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiCF_3SO_3$ または $LiCF_3CO_2$ であることを特徴と
 10 する 3 の非水電解質、
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴と
 する 1 ~ 4 のいずれかの非水電解質、
6. 前記イオン導電性高分子の 25℃、1 MHz における比誘電率が
 5 ~ 50 であることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれかの非水電解質、
- 15 7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であるこ
 とを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかの非水電解質、
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒ
 ドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする 1 ~ 6 のいづ
 れかの非水電解質、
- 20 9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式 (2) で示されるポリビ
 ニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基
 の一部または全部が、平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン
 含有基で置換されてなる平均重合度 20 以上の高分子化合物であるこ
 とを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかの非水電解質、



25 (式中、 n は 20 ~ 10,000 の数を示す。)

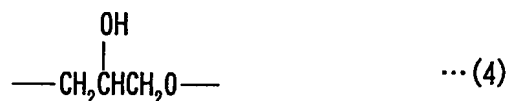
10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式 (2) で示されるポリ

ビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度 2.0 以上の高分子化合物であることを特徴とする 1～6 のいずれかの非水電解質、



5 (式中、n は 20～1000 の数を示す。)

11. 前記イオン導電性高分子が、下記式 (3) で示される単位と下記式 (4) で示される単位とを有し、分子鎖末端の 10% 以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $R^5\text{CO-}$ 基 (式中、 R^5 は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、 $R^5\text{Si}_3\text{-}$ 基
10 (R^5 は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $\text{H}(\text{OR}^6)_m\text{-}$ 基 (R^6 は炭素数 2～4 のアルキレン基、m は 1～100 の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる 1 種または 2 種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする 1～6 のいずれかの非水電解質、

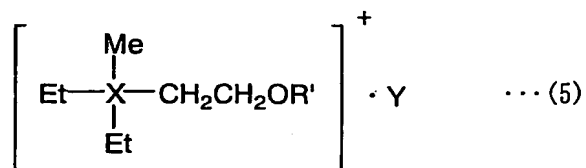


15

12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする 1～11 のいずれかの非水電解質、

13. 前記 X が、窒素原子、 R' がメチル基、n が 2 であることを特徴とする 1～12 のいずれかの非水電解質、

20 14. 前記イオン性液体が、下記一般式 (5) で示されることを特徴とする 1～12 のいずれかの非水電解質、



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

- 5 15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする1～14のいずれかの非水電解質、
16. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであ
- 10 17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された
- 15 非水電解質二次電池であって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

本発明によれば、低い温度においても液体の性状を示すとともに、広い電位窓を有するイオン性液体とイオン導電性高分子とを含む非水

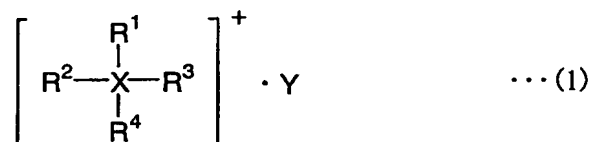
20 電解質であるから、イオン導電性および安定性等に優れており、この非水電解質を二次電池および電気二重層キャパシタの電解質として用いることで、充放電効率、安定性、サイクル維持率および低温特性等に優れた二次電池およびキャパシタを得ることができる。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

〔非水電解質〕

本発明に係る非水電解質に用いられるイオン性液体は、下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体状態のものである。



- 〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

- ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい、なお、これらのエチル基またはプロピル基がその他のアルキル基と環を形成していてもよい。

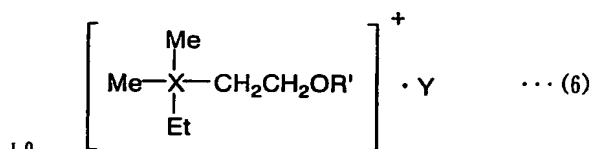
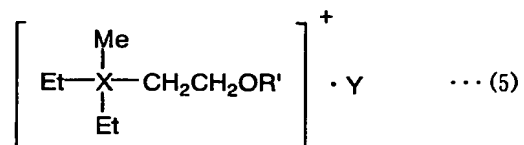
- また、 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記 n は1～4の整数であるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、1～2が好ましく、特に、 $n = 2$ が好ましい。

- また、 $R^1 \sim R^4$ のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、 X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、

一方、Xにリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン（ホスホリナン）環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

特に、置換基として、上記R'がメチル基であり、nが2のメトキシエチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

5 また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式（5）で示される4級塩、ならびに置換基として、2つのメチル基、エチル基およびアルコキシエチル基を有する下記一般式（6）で示される化合物も好適に用いることができる。

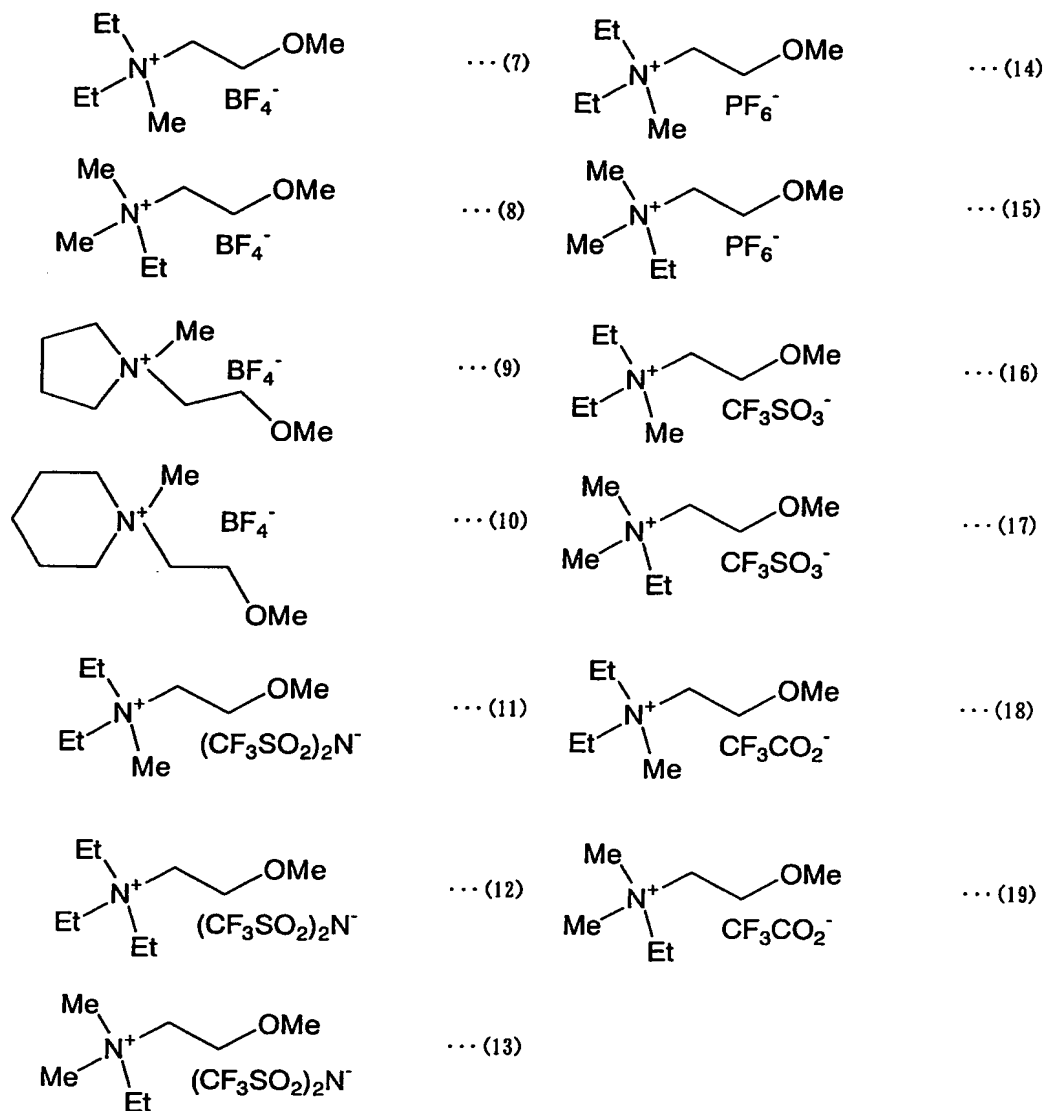


〔式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、
15 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができるが、解離度や安定性等を考慮すると、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- を用いることが好ましい。

20 これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、 PF_6^- よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、 BF_4^- を用いることが好ましい。

本発明において、好適に用いられるイオン性液体の具体例としては、以下の化合物(7)～(19)が挙げられる(Meはメチル基、Etはエチル基を示す)。



5 上記4級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで4級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて

加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた 4 級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換
5 反応を行い、4 級アンモニウム塩を得ることができる。

具体例として、4 級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、4 級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4 級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4 級
10 アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い 4 級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

また、4 級ホスホニウム塩は、4 級アンモニウム塩と同様、3 級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、
15 必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた 4 級ホスホニウム塩を製造する場合には、4 級アンモニウム塩同様、4 級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。
20 い。

上記イオン性液体は、50℃以下で液体状態あり、好ましくは 25℃以下、特に 15℃以下で液体状態であることが好ましい。非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタは、通常 50℃から -10℃程度で使用されるため、この温度範囲で液体状態ではないイオン性液体
25 を使用することに意味がない。また、より低い温度で液体状態であるほど非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの使用温度範囲が広がるので好ましい。

なお、本発明のイオン性液体は、従来からよく用いられているイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体等と比較して低い温度におい

ても液体の性状を示すので、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの電解質に用いることで、より低温特性に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

5 また、上記イオン性液体は、広い電位窓を有しており、それ自体充放電時に還元分解を受けにくいため、繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい電解質が得られ、その結果、安定性の高い二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

10 本発明に係る第1の非水電解質は、上述したイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなるものである。

ここで、イオン導電性高分子としては、特に限定されるものではないが、高いイオン導電性を発現するという点から、非結晶性の高分子であることが好ましい。

15 また、一般的に、カチオンとアニオンとの解離は極性が大きなマトリックス中で大きく促進されることから、極性の大きなポリマーと混合した方が、イオン導電性を大きくすることができる。このような点から、イオン導電性高分子として、25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50、特に10～50のものを用いることが好ましい。なお、高分子マトリックスの極性を高めるために、高分子中に双極子モーメントの大きな置換基を導入することが好ましく、このような置換基としてシアノ基等が好ましく用いられる。

20 以上の性質を兼ね備えたイオン導電性高分子として、(a) ヒドロキシアシル多糖誘導体、(b) オキサリレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体、(c) ポリグリシドール誘導体、(d) シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体、(e) 熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

上記(a) ヒドロキシアシル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、

②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシア
 5 ルキル多糖類の水酸基の一部または全部がエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものであることが好ましい。

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、塩を溶解する能力が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

10 上記(b)オキシアルキレン分岐型のポリビニルアルコール誘導体としては、分子中に下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物
 15 物を好適に用いることができる。



(式中、nは20～10,000であることが好ましい。)

この高分子化合物は、オキシアルキレン分率が高いために、多くの塩を溶解できる能力を有するとともに、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオンが移動し易くなる。その
 20 結果、高いイオン導電性を発現できる。また、上記高分子化合物は高い粘着性を備えているから、バインダー成分としての役割、正負極を強固に接着する機能を充分に発揮できる。

上記式(2)で示される高分子化合物としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、エチレンオキシド、プロピレン
 25 オキシド、グリシドール等のオキシラン化合物とを反応させて得られる高分子化合物(ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコ

ール、プロピレンオキシド化ポリビニルアルコール等)、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物とを反応させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

- 5 ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均
- 10 重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

- 上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定さ
- 15 れるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル
- 20 化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

- この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有
- 25 基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。

 上記(c)ポリグリシドール誘導体は、下記式(3)で示される単

位（以下、A単位という）と、下記式（4）で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が所定の置換基により封鎖されたものである。



5 ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

10 上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10, 000個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中のA単位とB単位との比率は、モル比でA : B = 1 / 9 ~ 9 / 15 1、好ましくは3 / 7 ~ 7 / 3である。なお、A, B単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

20 さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量（Mw）が好ましくは200 ~ 730, 000、より好ましくは200 ~ 100, 000、さらに好ましくは600 ~ 20, 000のものである。また、平均分子量比（Mw / Mn）が1. 1 ~ 20、より好ましくは1. 1 ~ 10である。

 これら上記高分子化合物（a） ~ （c）は、分子中の水酸基の一部または全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1 ~

10 の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基（ R^5 は炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基）、 R^5_3Si- 基（ R^5 は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基およびリン原子を有する基（リン原子含有基）から選ばれる1種または2種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体とすることができる。

ここで、炭素数1～10の非置換または置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

この場合、上記高分子化合物（a）～（c）の水酸基を極性の高い置換基で封鎖すれば、高分子のマトリックスの極性が高まる（誘電率が高まる）ため、低誘電率の高分子マトリックス中で起こり易い、解離したカチオンと対アニオンとの再結合による導電性の低下を防止することができ、また、難燃性、疎水性を有する置換基で封鎖すれば、上記高分子化合物に、疎水性、難燃性などの特性を付与することができる。

上記高分子化合物（a）～（c）の誘電率を上げるためには、オキシアルキレン鎖を持つ高分子化合物（a）～（c）と、水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

25 このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基（ R^5 は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要に応じてアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

一方、高分子化合物 (a) ~ (c) に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、 R^5_3Si - 基 (R^5 は上記と同じ)、リン原子を有する基などで封鎖すればよい。

R^5_3Si - 基としては、 R^5 が炭素数 1 ~ 10 (好ましくは 1 ~ 6) の上記と同様の非置換または置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは R^5 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

10 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 186

鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリ
5 ウレタンウレア樹脂も含まれる。

(A) 成分のポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

10 このような(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000~5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500~3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

(B) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、
20 p-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

(C) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン、アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

10 なお、上記熱可塑性ポリウレタン樹脂においては、(A)成分のポリオール化合物100重量部に対して(B)成分のポリイソシアネート化合物を5~200重量部、好ましくは20~100重量部添加し、(C)成分の鎖伸長剤を1~200重量部、好ましくは5~100重量部添加する。

15 以上で説明した第1の非水電解質には、リチウム塩を添加することもできる。この場合、リチウム塩としては、非水電解質二次電池等で用いられる公知の種々のリチウム塩を用いることができるが、汎用性、イオン性液体への溶解度および解離度等を考慮すると、特に、LiBF₄、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃または
20 LiCF₃CO₂を用いることが好ましい。

また、上記電解質中におけるリチウム塩の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、0.05~3mol/L、好ましくは0.1~2mol/Lである。リチウム塩の濃度が低すぎると、電池のインピーダンスが高くなり、大電流での充放電ができなくなる虞があり、
25 一方、高すぎると、液粘度が高くなり、電池やキャパシタの製造が困難になる虞がある。

さらに、必要に応じて上記電解質に環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混

合物等を添加して用いることもできる。

環状炭酸エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート（P C）、エチレンカーボネート（E C）、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートや、ビニレンカーボネート（V C）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート（D M C）、メチルエチルカーボネート（M E C）、ジエチルカーボネート（D E C）等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状または鎖状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）、2-エトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも、環状炭酸エステル、リン酸エステル、またはこれらの混合物を用いることが好適である。

以上説明したように本発明の非水電解質によれば、所定のイオン性液体を含むものであるから、サイクル劣化が少なく安定性に優れ、しかも低温特性に優れた非水電解質二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、この非水電解質は、従来公知のイオン性液体よりも広い電位

窓を有するものであるから、イオン性液体自体が充放電時に還元分解を受けにくく、結果として、この電解質を用いた非水電解質二次電池等のサイクル維持率および安定性を向上させることができる。さらに、上記イオン性液体が、従来公知のイオン性液体よりも低い温度においても液体の性状を示すので、より一層低温特性に優れた非水電解質を得ることができる。

また、上記非水電解質は、上述した導電性高分子化合物を含んでいるから、高いイオン導電性を発現できるとともに、バインダー成分としての役割や、正負極を強固に接着する機能をも充分に発揮することができる。

本発明に係る第2の非水電解質は、上述したイオン性液体およびイオン導電性高分子と、分子内に反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化させてなるものである。なお、本発明における固化とは、ゲル化をも含む概念である。

すなわち、上記組成物を固化またはゲル化させて得られる非水電解質を薄膜に形成して二次電池やキャパシタ等の電解質として用いる場合に、形状保持性などの物理的強度を高める点から、分子中に反応性二重結合を有する化合物とイオン導電性高分子とを添加し、この化合物の反応により高分子を形成させるものである。

特に、上記分子中に反応性二重結合を有する化合物中が2個以上の反応性二重結合を有していると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めることができ、好適である。

さらに、本発明の非水電解質においては、上記反応性二重結合を2個以上有する化合物に加えて上述した導電性高分子化合物を添加しているので、反応性二重結合を有する化合物が架橋してなるポリマーの三次元網目構造に、この高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目 (semi-Interpenetrating Polymer Network; (semi-IPN)) 構造を有

する電解質が得られ、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも高めることができる。

なお、この第2の非水電解質においても、上記第1の非水電解質で
5 説明したのと同様のリチウム塩を組成物中に添加することができ、その添加量も上述と同様の範囲とすることができる。

また、イオン導電性高分子としても、上記第1の非水電解質で説明したのと同様の高分子を使用することができる。このイオン導電性高分子の添加量としては、特に限定されるものではないが、重量比で、
10 $[\text{イオン導電性高分子} / \text{反応性二重結合を有する化合物}] = 0.001 \sim 0.1$ 、特に、 $0.003 \sim 0.005$ の範囲内とすることが好ましい。

さらに、必要に応じて上記第1の非水電解質で説明したのと同様の環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは
15 鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混合物等を添加して用いることもできる。

ここで、分子内に反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシ
20 ジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200～1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N,N-ジメチルアミノエチル
25 メタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。

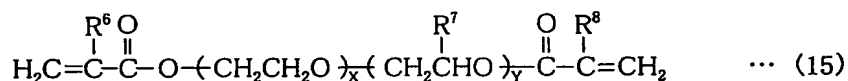
なお、これらの反応性二重結合を1つ有する化合物と上述したイオン導電性高分子化合物とを用いて semi-IPN構造を形成する場合には、下記の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物を添

加する必要がある。

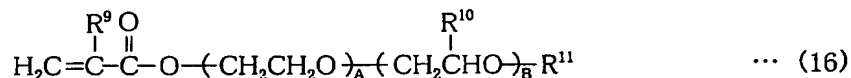
また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物が好適に用いられ

る。

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記一般式(15)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記一般式(16)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物を組み合わせる用いることが推奨される。



(但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、
10 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -
ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル
基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $X \geq 0$
かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、
15 メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル
基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)



(但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル
基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、
20 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキ
ル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$
かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$
は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブ
チル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)

上記式(15)において、例えば、 $X=9$ 、 $Y=0$ 、 $\text{R}^6=\text{R}^8=\text{CH}_3$ が好ましく用いられる。一方、上記式(16)において、例え
25

ば $A = 2$ または 9 、 $B = 0$ 、 $R^9 = R^{11} = CH_3$ が好ましく用いられる。

また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

- 5 上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、上記イオン性液体と、高分子化合物との混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マイクロ波、高周波などを照射することにより、または混合物を加熱することにより、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。

ここで、上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物およびモノエステル化合物と、トリエステル化合物との組成比は、ポリオキシアルキレン成分の長さによって適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、モル比で、

- 15 $[\text{ジエステル化合物} / \text{モノエステル化合物}] = 0.1 \sim 2$ 、特に $0.3 \sim 1.5$ $[\text{ジエステル化合物} / \text{トリエステル化合物}] = 2 \sim 15$ 、特に $3 \sim 10$

の範囲内が電解質の強度向上という点から見て好ましい。

- 20 以上説明したように、本発明の非水電解質と、反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化（ゲル化）させて得られる高分子電解質は、上述した低温特性、サイクル特性、イオン導電性、粘着性等の上述した特性を有するのみならず、高い形状保持能力をも有するものである。

- 25 特に、分子中に反応性二重結合を有する化合物として、反応性二重結合を2個以上有するものを用いるとともに、上述した高分子化合物をも含む組成物を固化させた電解質は、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を有するため、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも一層高めることができる。

〔電気二重層キャパシタ〕

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタにおいて、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

ここで、分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、もしくはこれらを熱分解した石炭、または石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、これらをさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができるが、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから好ましい。

また、炭素質材料の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合

わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、10 nm～10 μm、好ましくは10～100 nm、より好ましくは20～40 nmであり、特に、炭素質材料の平均粒径の1/5000～1/2、特に1/1000～1/10であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、炭素質材料100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、公知の種々のバインダーポリマーを使用することができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。

特に、バインダーポリマーとして、(I) 下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂、(II) フッ素系高分子材料等を1種単独で、または(I)、(II)の2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

また、上記(I)の熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であり、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

上記(I)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(17)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることができる。



(式中、 r は 3 ～ 5、 s は 5 以上の整数を示す。)

次に、上記 (I I) のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビ
 5 ニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 [P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化 3 フッ化エチレンとの共重合体 [P (V D F - C T F E)] 等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが 5 0 重量%以上、特に 7 0 重量%以上 (上限値は 9 7 重量%程度である) であるものが好適である。

10 この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、5 0 0, 0 0 0 ～ 2, 0 0 0, 0 0 0 が好ましく、より好ましくは 5 0 0, 0 0 0 ～ 1, 5 0 0, 0 0 0 である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

これらのバインダーポリマーの添加量は、上記炭素質材料 1 0 0 重量部
 15 に対して、0. 5 ～ 2 0 重量部、特に、1 ～ 1 0 重量部であることが好ましい。

なお、分極性電極組成物の調製法には、特に限定はなく、例えば、上記炭素質材料およびバインダーポリマーを溶液状に調製することもでき、またこの溶液に必要な応じて溶媒を添加して調製することも
 20 できる。

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることになるが、塗布の方法は、特に限定されず、ドクターブレード、エアナイフ等の公知の塗布法を適宜採用すればよい。

25 この集電体を構成する正・負極としては、通常、電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体と

してアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

5 上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であるが、電極全体に占める活性炭の密度および電極の強度等を考慮すると、 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

10 なお、分極性電極は、分極性電極組成物を熔融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

さらに、上記活性炭には導電材を添加することもできる。導電材としては、活性炭に導電性を付与できるものであれば特に限定はなく、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、
15 ク、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

20 ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ であり、特に、上記活性炭の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、上記活性炭100重量部に対し
25 て $0.1 \sim 20$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量部である。

上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン

繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

- 5 本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させ、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解質または高分子電解質用組成物を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネート
- 10 トパックであればヒートシールすることにより組み立て、さらに組成物の場合は、これを反応硬化させればよい。

- このようにして得られる本発明の電気二重層キャパシタは、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。
- 15 である。

- また、本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の
- 20 種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

[二次電池]

- 25 本発明に係る二次電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これらの正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された二次電池において、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

上記正極としては、正極集電体の表裏両面または片面に、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものを用いることができる。

5 なお、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を熔融混練した後、押出し、フィルム成形することにより正極を形成することもできる。

上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はなく、例えば、上記電気二重層キャパシタで説明したバインダーポリマーを用いることができる。

10 上記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム箔または酸化アルミニウム箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のもの
15 を採用することができる。

本発明では、上記正極活物質として、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）が用いられる。

ここで、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co, Mn, Ti, Cr, V, Al, Sn, Pb, Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等が挙げられる。
20

なお、正極用バインダー組成物には、上述のバインダー樹脂および
25 正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

上記正極用バインダー組成物において、バインダーポリマー100

重量部に対して正極活物質の添加量は1, 000～5, 000重量部、好ましくは1, 200～3, 500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400重量部である。

一方、上記負極は、リチウム金属からなる負極、または負極集電体の表裏両面もしくは片面に、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。ここで、バインダーポリマーとしては、正極と同じものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極を形成してもよい。

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅箔または表面が銅メッキ膜にて被覆された金属箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

上記負極活物質としては、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, および15族の元素から選ばれる少なくとも1種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

また、リチウムイオンを吸蔵放出する周期表8～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物(SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス(Li_3BiO_4)、リチウム酸化亜鉛(Li_2ZnO_2)等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄 (Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、リチウム硫化銅 (Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$)) 等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、
5 具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, 0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム鉄窒化物 (Li_3FeN_4) 等が挙げられる。

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、
10 炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

なお、負極用バインダー組成物にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、上述の正極用バインダーと同様のものが挙げられる。

上記負極用バインダー組成物において、バインダーポリマー 100
15 重量部に対して負極活物質の添加量は 500～1,700 重量部、好ましくは 700～1,300 重量部であり、導電材の添加量は 0～70 重量部、好ましくは 0～40 重量部である。

上記負極用バインダー組成物および正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えば、
20 N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用または負極用バインダー組成物 100 重量部に対して 30～300 重量部程度である。

なお、正極および負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えば、アプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを 10
25 ～200 μm 、特に 50～150 μm の均一な厚みに形成することが好ましい。

また、正負極間に介在されるセパレータとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維との混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

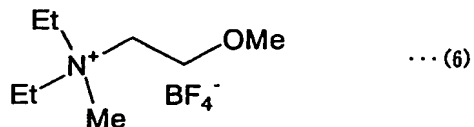
本発明の二次電池は、上述した正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、または捲回させて、さらにラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることで、組み立てられる。この場合、セパレータを正極と負極との間に介在させ、電池容器に収容した後、非水電解質を充填することとなる。なお、非水電解質として反応性二重結合を有する化合物を用いる場合には、電解質用組成物を充填し、電極間、セパレータと電極間の空隙に十分に浸透させた後に反応硬化させればよい。

このようにして得られる本発明の非水電解質二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の非水電解質二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、P H S等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に使用することができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[合成例 1] 化合物 (6) の合成



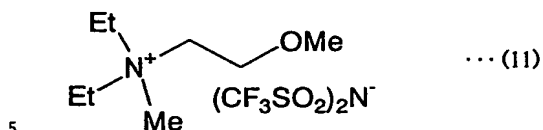
ジエチルアミン（関東化学（株）製）100 ml と 2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85 ml とを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127 MPa（1.3 kgf/cm²）であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56 g を溶解した水溶液200 ml を加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100 ml を加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9 g 得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24 g をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 ml に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 ml を加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16 g 得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0 g を蒸留水100 ml に溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37 g を加え、3時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸

(関東化学(株)製)を反応液がpH 5～6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温(25℃)で液体状の化合物(6)を12.39g得た。

[合成例2] 化合物(11)の合成



合成例1と同様の方法で得られた2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0gをアセトニトリル(関東化学(株)製)50mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製)9.5gを加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間撹拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物(11)を6.8g得た。

15 [合成例3] 熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成

撹拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール4000(PEG4000-S、三洋化成工業(株)製)60.20重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート7.84重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間撹拌、混合した後、1,4-ブタンジオール1.86重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)は 1.05×10^5 であった。

[合成例 4] セルロース誘導体の合成

8 g のヒドロキシプロピルセルロース（モル置換度（MS）＝4.65、日本曹達（株）製）を 400 mL のアクリロニトリルに懸濁させ、4 重量％の水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加えて 30℃ で 4 時間攪拌した。その後、反応混合液を酢酸を用いて中和し、大量のメタノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを得た。

さらに、不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、乾燥した。

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析に供したところ N % が 7.3 重量％であることが判明した。この値からヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基によるキャップ率は 94 % であることがわかった。

[合成例 5] オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500、ビニルアルコール分率＝98 % 以上）10 重量部とアセトン 70 重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1.81 重量部を水 2.5 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 67 重量部をアセトン 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50℃ で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水 400 重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 22.50 重量部であった。

ここで、PVA の単位分子量は 44 であり、グリシドール単位の分子量は 74 であるから、n 個のグリシドールが付加した（モル置換

度) PVAの単位分子量は、 $44 + 74n$ である。これと、仕込みの PVA重量と得られた生成物の重量とをもとにして、算出した平均のモル置換度(MS)は、 $n = 0.74$ であった。

一方、 ^{13}C -NMRスペクトル(Varian VXR 300 NMR spectrometerを用い、溶媒 D_2O でDEPT測定)をもとに、未反応のPVA由来の $-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ ユニットの C^* カーボンシグナル強度(A)と、その他のカーボンシグナル強度(C)との比較から求めた平均モル置換度(MS)は0.95であった。

さらに、(A)および(C)のシグナル強度を比較することにより、未反応の $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H})-$ ユニット分率を求めると、未反応分率aは、0.57であった。

したがって、グリシドールが付加することによって生じたジヒドロキシプロピル基(DHP)の反応分率bは $0.43(1-a)$ となり、DHP鎖の平均長さ(L)は、 $L = \text{MS} / b = 2.21$ となる。

得られたPVAポリマー3重量部をジオキサン20重量部とアクリロニトリル14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、 25°C で10時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂(アンバーライト IRC-76, オルガノ(株)製)を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVAポリマー誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている(封鎖率100%)ことが確認できた。

[合成例 6] シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体の合成

5 攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500，ビニルアルコール分率＝98%以上）3重量部と、1，4-ジオキサン20重量部と、アクリロニトリル14重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム0.16重量部を水1重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、25℃で10時間攪拌した。

次に、イオン交換樹脂（アンバーライト IRC-76，オルガノ（株）製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に 10 50重量部のアセトンを加えて不溶物を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVA誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の 15 吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率100%）ことが確認できた。

[実施例 1] 非水電解質

〈ポリウレタン樹脂膜の作製〉

合成例 3 で得られたポリウレタン樹脂 5 重量部をN-メチル-2-ピロリドン95重量部と攪拌混合し、ポリウレタン樹脂溶液を得た。 20 得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が30μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

25 上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を4cm×4cmの大きさに切り取り、測定器としてRF インピーダンス／マテリアルアナライザー 4291B（アジレント・テクノロジー（株）製）を使用し、25℃，周波数1MHzにおけるポリウレタン樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は16.2であった。

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を合成例 1 で得られたイオン性液体に 24 時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

5 〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を銅板 2 枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法により 25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

〈電位窓の測定〉

10 上記にて作製した高分子電解質膜を作用極および対極として白金電極を、参照極として銀／塩化銀電極を使用し、掃引速度 10 mV/秒で、サイクリックボルタンメトリーを用いて測定した結果、高分子電解質膜の電位窓は、銀／塩化銀電極に対して -3.0 V から +3.0 V であった。

15 [比較例 1]

〈ポリ塩化ビニル樹脂膜作製〉

ポリ塩化ビニル樹脂 5 重量部をテトラヒドロフラン 95 重量部と攪拌混合し、ポリ塩化ビニル樹脂溶液を得た。得られたポリ塩化ビニル樹脂溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより
20 塗布した後、120℃で 2 時間減圧乾燥し、ポリ塩化ビニル樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を 4 cm × 4 cm の大きさに切り取り、実施例 1 と同様にしてポリ塩化ビニル樹脂膜の比誘電率
25 を測定した結果、比誘電率は 3.1 であった。

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を合成例 1 で得られたイオン性液体に 24 時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を、実施例 1 と同様にして、25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $9.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

5 〔比較例 2〕

〈高分子電解質膜の作製〉

実施例 1 で得られたポリウレタン樹脂膜を、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（アルドリッチ社製）に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

10 〈電位窓の測定〉

上記にて作製した高分子電解質膜の電位窓を実施例 1 と同様にして測定した結果、銀／塩化銀電極に対して、-1.8Vから+2.7Vであった。

15 以上のように、合成例 1 のイオン性液体と導電性高分子であるポリウレタン樹脂からなる実施例 1 の高分子電解質膜は、合成例 1 のイオン性液体とポリ塩化ビニルとからなる比較例 1 の高分子電解質膜よりも、イオン導電性に優れていることがわかる。また、本発明のイオン性液体を使用した高分子電解質膜は、イミダゾリウム系のイオン性液体を使用した高分子電解質膜と比較して、広い電位窓を有していること
20 とがわかる。

〔実施例 2〕 電気二重層キャパシタ 1

〈分極性電極の作製〉

25 活性炭（MSP 20、関西熱化学（株）製）85重量部と、アセチレンブラック10重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン165重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の分極性電極合剤を得た。この分極性電極合剤を酸化アルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして正極を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

上記にて作製した分極性電極を 12 mm ϕ に 2 枚切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 にて作製したポリウレタン樹脂膜を 1
5 3 mm ϕ に切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた分極性電極 2 枚を、イオン性液体を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、電気二重層キャパシタを作製した。

10 〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を 2.5 V、放電時の終止電圧を 0 V、電流密度を 1.5 mA / cm² とし、定電流充放電を行った。そして放電時における電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した結果、分極性電極当たりの静電容量は、3
15 3.4 F / g となった。

[実施例 3] 電気二重層キャパシタ 2

〈セルロース誘導体膜の作製〉

合成例 3 で得られたセルロース誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、セルロース誘導体溶液を得た。得ら
20 れたセルロース誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μ m となるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で 2 時間減圧乾燥し、セルロース誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 において使用した
25 ポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したセルロース誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.1 F / g となった。

[実施例 4] 電気二重層キャパシタ 3

〈オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 4 で得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 9.5 重量部と攪拌混合し、
5 オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、
120℃で2時間減圧乾燥し、オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

10 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

15 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、33.0 F/g となった。

[実施例 5] 電気二重層キャパシタ 4

20 〈シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 5 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 9.5 重量部と攪拌混合し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニル
25 アルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて

作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

- 5 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 32.4 F/g となった。

[実施例 6] 電気二重層キャパシタ 5

〈ポリグリシドール誘導体膜の作製〉

- 10 合成例 6 で得られたポリグリシドール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、ポリグリシドール誘導体溶液を得た。得られたポリグリシドール誘導体溶液を乾燥膜厚が $30 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で 2 時間減圧乾燥し、ポリグリシドール誘導体膜を作製した。

- 15 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したポリグリシドール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

- 20 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 32.0 F/g となった。

[実施例 7] 電気二重層キャパシタ 6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

- 25 予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシレンユニット数 = 9）100 重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数 = 2）70.15 重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート 8.41 重量部と、合成例 6 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビ

ニルアルコール誘導体 178.56 重量部とを混合し、この混合組成物 14.5 重量部に対し、合成例 1 で作製したイオン性液体を 85 重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

5 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 と同様に作製した分極性電極 2 枚を 12 mm φ に、セルロースセパレータ (TF 40-35 ニッポン高度紙工業(株)製) を 13 mm φ に切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた分極性電極 2 枚を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55℃ で 2 時間、80℃ で 0.5 時間加熱しゲル化させ、電気二重層キャパシタを作製した。

10 〈充放電試験〉

15 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、31.5 F / g となった。

20 〔実施例 8〕 二次電池 1

25 〈正極の作製〉

20 正極活物質として LiCoO_2 92 重量部と、導電剤としてケッチェンブラック 3 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 90 重量部に溶解した溶液 50 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 20 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤をアルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃ で 2 時間乾燥し、電極の厚みが 30 μm となるようにロールプレスして正極を作製した。

25 〈負極の作製〉

負極活物質として MCMB (MCMB 6-28、大阪ガスケミカル(株)製) 92 重量部、およびポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N

ーメチルー２－ピロリドン９０重量部に溶解した溶液８０重量部と、
N－メチルー２－ピロリドン４０重量部とを攪拌・混合し、ペースト
状の負極用組成物を得た。この負極用組成物を銅箔上に、ドクターブ
レードにより塗布した後、８０℃で２時間乾燥し、電極の厚みが３０
5 μm となるようにロールプレスして負極を作製した。

〈電解液の調整〉

合成例２で得られたイオン性液体９６重量部にトリフルオロメタン
酸イミドリチウム４重量部を溶解させることによって電解液を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 上記にて作製した正極と負極をそれぞれ１１mm ϕ 、１２mm ϕ に
切り取り、上記で調整した電解液に浸し、３０分間減圧することによ
り液を含浸させた。さらに、実施例１にて作製したポリウレタン樹脂
膜を１３mm ϕ に切り取り、上記で調整した電解液に２４時間浸すこ
とによって電解液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と負極を、
15 電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで
密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

製作した二次電池について、充電電圧を４．２V、放電電圧を２．
7Vに設定し、電流密度０．０３mA/cm²の定電流で充放電試験
20 を行った結果、電池容量０．７０５mAh、１サイクル目の充放電効
率７３．８％となった。

〔実施例９〕 二次電池２

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例２にて作製したセルローズ
25 誘導体膜を用いた以外は、実施例８と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例８と同様の充放電試験を行った結
果、電池容量０．６９８mAh、１サイクル目の充放電効率７３．
２％となった。

[実施例 10] 二次電池 3

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 2 にて作製したオキシアル
キレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例
5 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結
果、電池容量 0.703 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.
6 % となった。

10 [実施例 11] 二次電池 4

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 3 にて作製したシアノ基置
換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、
実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

15 〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結
果、電池容量 0.700 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.
0 % となった。

[実施例 12] 二次電池 5

20 〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 4 にて作製したポリグリシ
ドール誘導体を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結
25 果、電池容量 0.696 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.
9 % となった。

[実施例 13] 二次電池 6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オ

キシレンユニット数＝9) 100重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(オキシレンユニット数＝2) 70.15重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート 8.41重量部と、合成例6で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビ
5 ニルアルコール誘導体 178.56重量部とを混合し、この混合組成物 14.5重量部に対し、実施例8で調整した電解液を 85重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 実施例8と同様に作製した正極と負極とを、それぞれ 11mmφ、12mmφに切り取り、セルロースセパレータ(TF40-30 ニッポン高度紙工業(株)製)を 13mmφに切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と負極とを、電
15 解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55℃で2時間、80℃で 0.5時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例8と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.692mAh、1サイクル目の充放電効率 73.1%となった。

[実施例14] 二次電池7

〈電解液の調整〉

電解液として合成例2で得られたイオン性液体 96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム 4重量部を溶解させ、それに対してビ
25 ニレンカーボネート 10重量部を添加した溶液を調整した。

〈二次電池の作製〉

電解液として上記で調整した電解液を使用した以外は、実施例8と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.708 mAh、1 サイクル目の充放電効率 75.5 % となった。

5 [実施例 15] 二次電池 8

〈二次電池の作製〉

実施例 8 にて作製した正極を 11 mm φ に切り取り、実施例 8 で調整した電解液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 で作製したポリウレタン樹脂膜を 13 mm φ に切り
10 取り、実施例 8 で調整した電解液に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

15 〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.695 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.7 % となった

[実施例 16] 二次電池 9

20 〈二次電池の作製〉

実施例 8 と同様に作製した正極を 11 mm φ に、セルローズセパレータ (TF 40-30 ニッポン高度紙工業 (株) 製) を 13 mm φ に切り取り、実施例 12 と同様に調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物
25 溶液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55 °C で 2 時間、80 °C で 0.5 時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

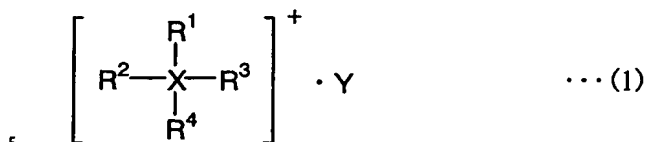
〈充放電試験〉

30 作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結

果、電池容量 0.688 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.2 % となった。

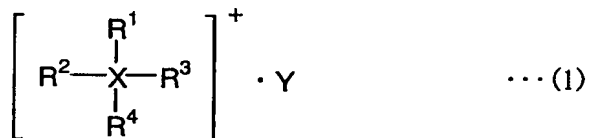
請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質。



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

2. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質。



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

3. リチウム塩を含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解質。

4. 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の非水電解質。
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の非水電解質。
6. 前記イオン導電性高分子の25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の非水電解質。
7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。

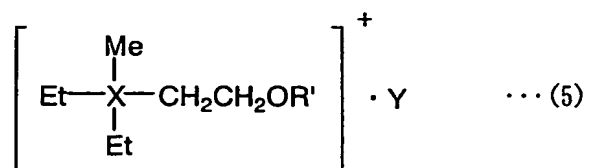


(式中、nは20～10,000の数を示す。)

11. 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $\text{R}^5\text{-CO-}$ 基(式中、 R^5 は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、 $\text{R}^5\text{Si}_3\text{-}$ 基(R^5 は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $\text{H(OR}^6)_m\text{-}$ 基(R^6 は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲
- 10 第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。



12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第11項のいずれか1項に記載の非水電解質。
13. 前記Xが、窒素原子、 R' がメチル基、nが2であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。
14. 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、X は窒素原子またはリン原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。また、Me はメチル基を、Et はエチル基を意味する。〕

- 5 15. 前記 Y が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 14 項のいずれか 1 項に記載の非水電解質。
16. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであ
- 10 って、

前記非水電解質が、請求の範囲第 1 項から第 15 項のいずれか 1 項に記載の非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

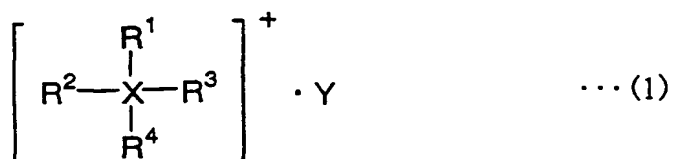
17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正
- 15 負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質が、請求の範囲第 1 項から第 15 項のいずれか 1 項に記載の非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。



(57) 要約:

下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなる非水電解質。これにより、充放電効率、安定性および低温特性等に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを与える非水電解質が得られる。



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

明 細 書

非水電解質、電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池

技術分野

- 5 本発明は、非水電解質並びにこの非水電解質を用いた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池に関する。

背景技術

- 10 イオン性化合物は、通常、プラスに帯電したカチオンとマイナスに帯電したアニオンとが、静電氣的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与える。

- 15 このイオン性化合物の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つイオン性化合物は、特に室温熔融塩またはイオン性液体と呼ばれている。一般的に、イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

- 20 上記イオン性液体を電池等の電解質へ応用する研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空気中の取り扱いが困難であるという欠点を有しており、その応用が十分になされているとは言えなかった。

- 25 このような状況下、1992年にWilkesらによって報告された1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、空気中でも取り扱うことのできる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになった。

このような背景から、イオン性液体を非水電解質二次電池の電解質として使用する試みが次第になされ始め、例えば、特許文献1（特開平8-245828号公報）、特許文献2（特開平10-265673号公報）および特許文献3（特開平10-265674号公報）では、常温熔融塩（イオン性液体）と高分子化合物（およぴリチウム塩）とを含む高分子化合物複合体を用いた固体電解質が開示され、このような高分子化合物複合体を用いた固体電解質は、液体の電解質使用時における漏液が発生し易いという問題を改善することが可能である。

上記各特許文献では、環状アミジンオニウム塩、ピリジンオニウム塩、有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩などを常温熔融塩として用いているが、これらの常温熔融塩は、その電位窓がそれほど広くないため、二次電池等の充放電時に塩が還元分解を受け易いため、劣化し易く、実用上十分な性能を備えているとは言い難い。

また、上記常温熔融塩は、凝固点が比較的高いことから、電池等の低温特性を高めるという点において、未だ不十分である。

さらに、上記高分子化合物複合体を用いた電解質には、高分子自体にイオン導電性がない、または乏しいため、高分子複合体にした際にイオン導電性が大きく低下してしまうという問題もある。

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体および高分子化合物を含み、充放電効率、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を与える非水電解質、並びにこの非水電解質を備えた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

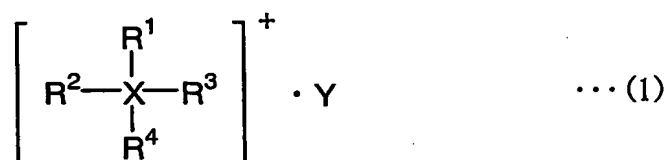
発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩が、イオン性液体としての性状

を有すること、およびこれらのイオン性液体が、低い温度においても液体の性状を示し、かつ、広い電位窓を有しているため、電池等の充放電時に還元分解を受けにくいということを見いだすとともに、このイオン性液体とイオン導電性高分子化合物とを含む非水電解質を電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池の非水電解質として用い
5 ることで、充放電効率に優れ、しかも、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池等が得られることを見だし、本発明を完成した。

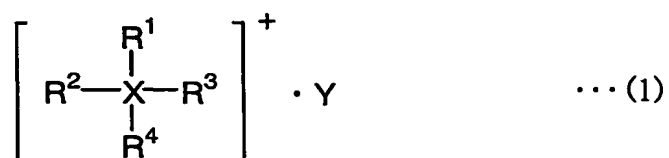
すなわち、本発明は、

- 10 1. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質、



- 〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕
20

2. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質、



- 25 〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアル

キル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ~ 4 の整数である。) を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。X は窒素原子またはリン原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。]

3. リチウム塩を含むことを特徴とする 1 または 2 の非水電解質、
4. 前記リチウム塩が、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiCF_3SO_3$ または $LiCF_3CO_2$ であることを特徴とする 3 の非水電解質、
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする 1 ~ 4 のいずれかの非水電解質、
6. 前記イオン導電性高分子の 25℃、1 MHz における比誘電率が 5 ~ 50 であることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれかの非水電解質、
7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかの非水電解質、
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかの非水電解質、
9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式 (2) で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度 20 以上の高分子化合物であることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかの非水電解質、



(式中、 n は 20 ~ 10,000 の数を示す。)

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式 (2) で示されるポリ

ビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度 20 以上の高分子化合物であることを特徴とする 1～6 のいずれかの非水電解質、



5 (式中、n は 20～10,000 の数を示す。)

11. 前記イオン導電性高分子が、下記式 (3) で示される単位と下記式 (4) で示される単位とを有し、分子鎖末端の 10% 以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $\text{R}^5\text{CO-}$ 基 (式中、 R^5 は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、 $\text{R}^5\text{Si}_3\text{-}$ 基
10 (R^5 は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $\text{H(OR}^6)_m\text{-}$ 基 (R^6 は炭素数 2～4 のアルキレン基、m は 1～100 の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる 1 種または 2 種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする 1～6 のいずれかの非水電解質、

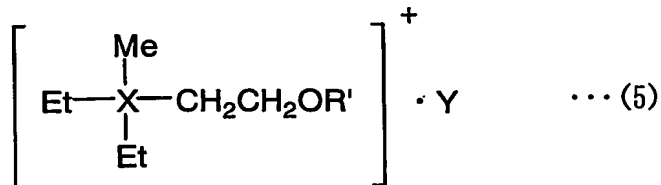


15

12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする 1～11 のいずれかの非水電解質、

13. 前記 X が、窒素原子、 R' がメチル基、n が 2 であることを特徴とする 1～12 のいずれかの非水電解質、

20 14. 前記イオン性液体が、下記一般式 (5) で示されることを特徴とする 1～12 のいずれかの非水電解質、



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

1 15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする1～14のいずれかの非水電解質、

1 16. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

1 17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

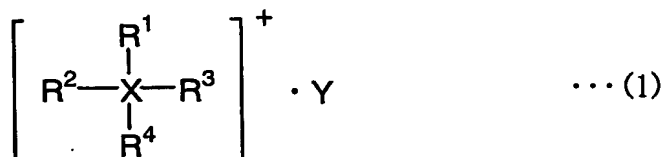
本発明によれば、低い温度においても液体の性状を示すとともに、広い電位窓を有するイオン性液体とイオン導電性高分子とを含む非水電解質であるから、イオン導電性および安定性等に優れており、この非水電解質を二次電池および電気二重層キャパシタの電解質として用いることで、充放電効率、安定性、サイクル維持率および低温特性等に優れた二次電池およびキャパシタを得ることができる。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

[非水電解質]

本発明に係る非水電解質に用いられるイオン性液体は、下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体状態のものである。



- 〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。〕

- ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい、なお、これらのエチル基またはプロピル基がその他のアルキル基と環を形成していてもよい。

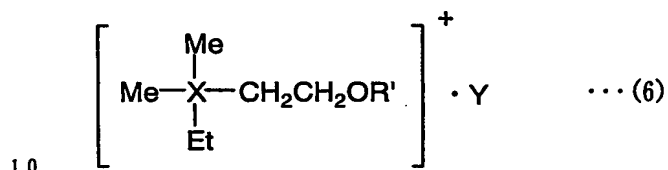
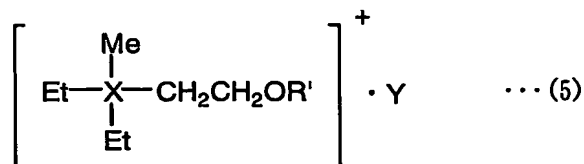
- また、 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記 n は1～4の整数であるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、1～2が好ましく、特に、 $n = 2$ が好ましい。

- また、 $R^1 \sim R^4$ のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、 X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、

一方、Xにリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン（ホスホリナン）環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

特に、置換基として、上記R'がメチル基であり、nが2のメトキシエチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

5 また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式（5）で示される4級塩、ならびに置換基として、2つのメチル基、エチル基およびアルコキシエチル基を有する下記一般式（6）で示される化合物も好適に用いることができる。

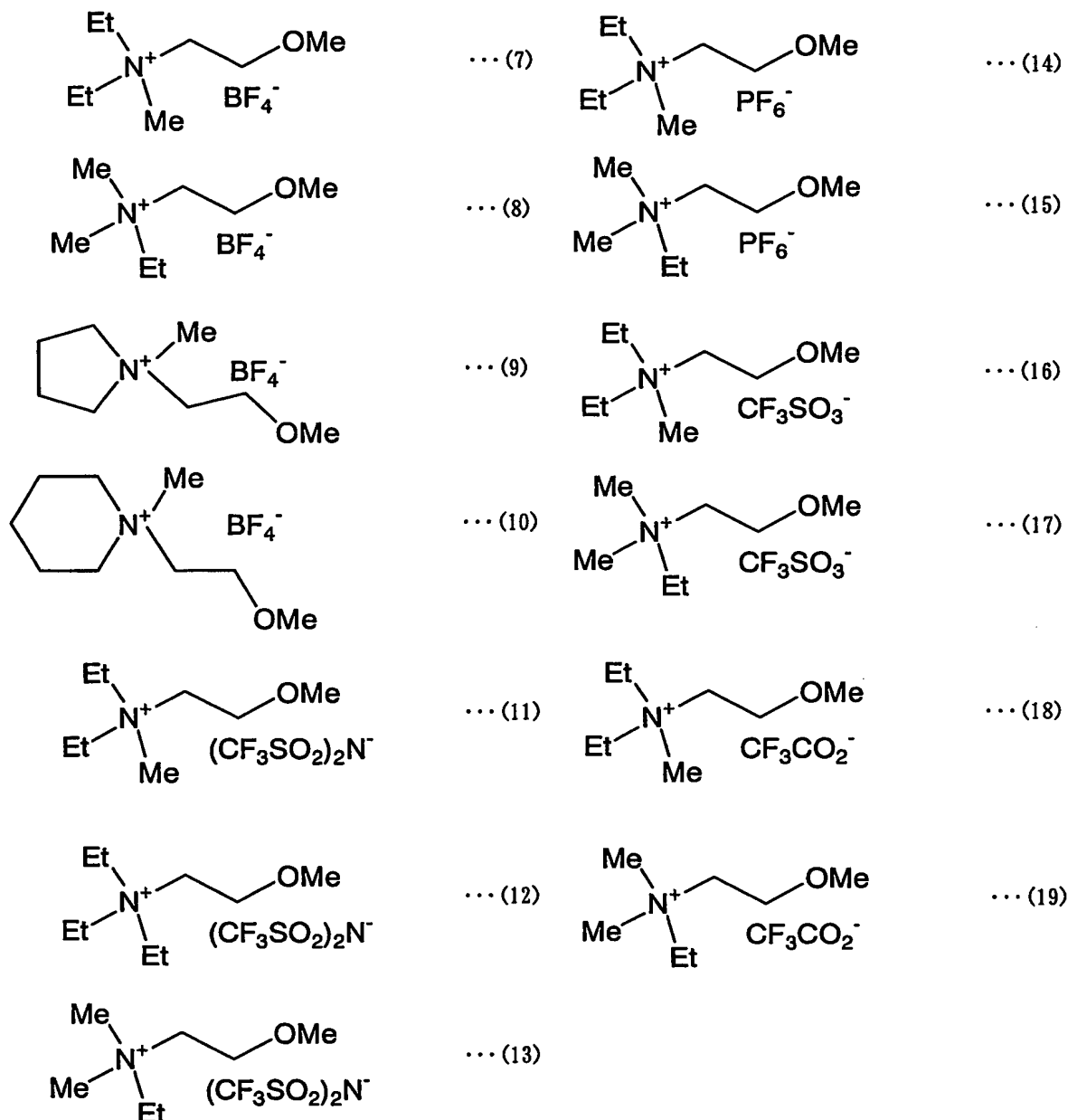


〔式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、B
15 F_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができるが、解離度や安定性等を考慮すると、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- を用いることが好ましい。

20 これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、 PF_6^- よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、 BF_4^- を用いることが好ましい。

本発明において、好適に用いられるイオン性液体の具体例としては、以下の化合物（７）～（１９）が挙げられる（Me はメチル基、Et はエチル基を示す）。



5 上記４級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、３級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで４級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて

加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた４級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換
5 反応を行い、４級アンモニウム塩を得ることができる。

具体例として、４級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、４級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、４級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、４級
10 アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い４級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

また、４級ホスホニウム塩は、４級アンモニウム塩と同様、３級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、
15 必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた４級ホスホニウム塩を製造する場合には、４級アンモニウム塩同様、４級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。
20

上記イオン性液体は、５０℃以下で液体状態あり、好ましくは２５℃以下、特に１５℃以下で液体状態であることが好ましい。非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタは、通常５０℃から－１０℃程度で使用されるため、この温度範囲で液体状態ではないイオン性液体
25 を使用することに意味がない。また、より低い温度で液体状態であるほど非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの使用温度範囲が広がるので好ましい。

なお、本発明のイオン性液体は、従来からよく用いられているイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体等と比較して低い温度におい

ても液体の性状を示すので、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの電解質に用いることで、より低温特性に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、上記イオン性液体は、広い電位窓を有しており、それ自体充放電時に還元分解を受けにくいいため、繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい電解質が得られ、その結果、安定性の高い二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

本発明に係る第1の非水電解質は、上述したイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなるものである。

ここで、イオン導電性高分子としては、特に限定されるものではないが、高いイオン導電性を発現するという点から、非結晶性の高分子であることが好ましい。

また、一般的に、カチオンとアニオンとの解離は極性が大きなマトリックス中で大きく促進されることから、極性の大きなポリマーと混合した方が、イオン導電性を大きくすることができる。このような点から、イオン導電性高分子として、25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50、特に10～50のものをを用いることが好ましい。なお、高分子マトリックスの極性を高めるために、高分子中に双極子モーメントの大きな置換基を導入することが好ましく、このような置換基としてシアノ基等が好ましく用いられる。

以上の性質を兼ね備えたイオン導電性高分子として、(a) ヒドロキシアルキル多糖誘導体、(b) オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体、(c) ポリグリシドール誘導体、(d) シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体、(e) 熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

上記(a) ヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、

②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全部がエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものであることが好ましい。

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、塩を溶解する能力が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

上記(b) オキシアルキレン分岐型のポリビニルアルコール誘導体としては、分子中に下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物を好適に用いることができる。



(式中、nは20～10,000であることが好ましい。)

この高分子化合物は、オキシアルキレン分率が高いために、多くの塩を溶解できる能力を有するとともに、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオンが移動し易くなる。その結果、高いイオン導電性を発現できる。また、上記高分子化合物は高い粘着性を備えているから、バインダー成分としての役割、正負極を強固に接着する機能を十分に発揮できる。

上記式(2)で示される高分子化合物としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール等のオキシラン化合物とを反応させて得られる高分子化合物(ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコ

ール、プロピレンオキシド化ポリビニルアルコール等)、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物とを反応させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

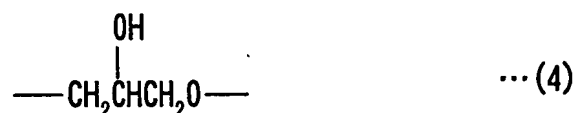
5 ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均
10 重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

 上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビ
15 ニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル
20 化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

 この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有
25 基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。

 上記(c)ポリグリシドール誘導体は、下記式(3)で示される単

位（以下、A単位という）と、下記式（4）で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が所定の置換基により封鎖されたものである。



5 ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

10 上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10,000個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中のA単位とB単位との比率は、モル比でA : B = 1 / 9 ~ 9 / 1、好ましくは3 / 7 ~ 7 / 3である。なお、A, B単位の出現には
15 規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量（Mw）が好ましくは200 ~ 730,000、より好ましくは20
20 0 ~ 100,000、さらに好ましくは600 ~ 20,000のものである。また、平均分子量比（Mw / Mn）が1.1 ~ 20、より好ましくは1.1 ~ 10である。

これら上記高分子化合物（a） ~ （c）は、分子中の水酸基の一部または全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1 ~

10 の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基（ R^5 は炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基）、 R^5_3Si- 基（ R^5 は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基およびリン原子を有する基（リン原子含有基）から選ばれる1種または2種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体とすることができる。

ここで、炭素数1～10の非置換または置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、
10 ーブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

この場合、上記高分子化合物（a）～（c）の水酸基を極性の高い置換基で封鎖すれば、高分子のマトリックスの極性が高まる（誘電率が
15 高まる）ため、低誘電率の高分子マトリックス中で起こり易い、解離したカチオンと対アニオンとの再結合による導電性の低下を防止することができ、また、難燃性、疎水性を有する置換基で封鎖すれば、上記高分子化合物に、疎水性、難燃性などの特性を付与することができる。

上記高分子化合物（a）～（c）の誘電率を上げるためには、オキシアルキレン鎖を持つ高分子化合物（a）～（c）と、水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

25 このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基（ R^5 は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要に応じてアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

一方、高分子化合物（a）～（c）に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、 R^5_3Si -基（ R^5 は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖すればよい。

R^5_3Si -基としては、 R^5 が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換または置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは R^5 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

10 なお、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、実質的に全ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

15 上記（d）シアノ基置換一価炭化水素基置換ポリビニルアルコール誘導体としては、上述の一般式（2）で示される分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されたものを好適に用いることができる。

20 この高分子化合物は、側鎖が比較的短いものであるため、電解質の粘度を低く抑えることができる。

25 このような高分子化合物としては、シアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基等で水酸基の一部または全部が置換されたポリビニルアルコールが挙げられ、側鎖が短いという点を考慮すると、特にシアノエチルポリビニルアルコールが好適である。

なお、ポリビニルアルコールの水酸基をシアノ基置換一価炭化水素基で置換する手法としては、公知の種々の方法を採用できる。

上記（e）熱可塑性ポリウレタン樹脂としては、（A）ポリオール化合物と、（B）ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて（C）

鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

(A) 成分のポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

このような(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000～5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

(B) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

(C) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン、アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

10 なお、上記熱可塑性ポリウレタン樹脂においては、(A)成分のポリオール化合物100重量部に対して(B)成分のポリイソシアネート化合物を5~200重量部、好ましくは20~100重量部添加し、(C)成分の鎖伸長剤を1~200重量部、好ましくは5~100重量部添加する。

15 以上で説明した第1の非水電解質には、リチウム塩を添加することもできる。この場合、リチウム塩としては、非水電解質二次電池等で用いられる公知の種々のリチウム塩を用いることができるが、汎用性、イオン性液体への溶解度および解離度等を考慮すると、特に、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または
20 LiCF_3CO_2 を用いることが好ましい。

また、上記電解質中におけるリチウム塩の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、0.05~3mol/L、好ましくは0.1~2mol/Lである。リチウム塩の濃度が低すぎると、電池のインピーダンスが高くなり、大電流での充放電ができなくなる虞があり、
25 一方、高すぎると、液粘度が高くなり、電池やキャパシタの製造が困難になる虞がある。

さらに、必要に応じて上記電解質に環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混

合物等を添加して用いることもできる。

環状炭酸エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート（P C）、エチレンカーボネート（E C）、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートや、ビニレンカーボネート（V C）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート（D M C）、メチルエチルカーボネート（M E C）、ジエチルカーボネート（D E C）等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状または鎖状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）、2-エトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも、環状炭酸エステル、リン酸エステル、またはこれらの混合物を用いることが好適である。

以上説明したように本発明の非水電解質によれば、所定のイオン性液体を含むものであるから、サイクル劣化が少なく安定性に優れ、しかも低温特性に優れた非水電解質二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、この非水電解質は、従来公知のイオン性液体よりも広い電位

窓を有するものであるから、イオン性液体自体が充放電時に還元分解を受けにくく、結果として、この電解質を用いた非水電解質二次電池等のサイクル維持率および安定性を向上させることができる。さらに、上記イオン性液体が、従来公知のイオン性液体よりも低い温度においても液体の性状を示すので、より一層低温特性に優れた非水電解質を得ることができる。

また、上記非水電解質は、上述した導電性高分子化合物を含んでいるから、高いイオン導電性を発現できるとともに、バインダー成分としての役割や、正負極を強固に接着する機能をも充分に発揮することができる。

本発明に係る第2の非水電解質は、上述したイオン性液体およびイオン導電性高分子と、分子内に反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化させてなるものである。なお、本発明における固化とは、ゲル化をも含む概念である。

すなわち、上記組成物を固化またはゲル化させて得られる非水電解質を薄膜に形成して二次電池やキャパシタ等の電解質として用いる場合に、形状保持性などの物理的強度を高める点から、分子中に反応性二重結合を有する化合物とイオン導電性高分子とを添加し、この化合物の反応により高分子を形成させるものである。

特に、上記分子中に反応性二重結合を有する化合物中が2個以上の反応性二重結合を有していると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めることができ、好適である。

さらに、本発明の非水電解質においては、上記反応性二重結合を2個以上有する化合物に加えて上述した導電性高分子化合物を添加しているので、反応性二重結合を有する化合物が架橋してなるポリマーの三次元網目構造に、この高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目 (semi-Interpenetrating Polymer Network; (semi-IPN)) 構造を有

する電解質が得られ、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも高めることができる。

5 なお、この第2の非水電解質においても、上記第1の非水電解質で説明したのと同様のリチウム塩を組成物中に添加することができ、その添加量も上述と同様の範囲とすることができる。

また、イオン導電性高分子としても、上記第1の非水電解質で説明したのと同様の高分子を使用することができる。このイオン導電性高分子の添加量としては、特に限定されるものではないが、重量比で、
10 〔イオン導電性高分子／反応性二重結合を有する化合物〕＝0.001～0.1、特に、0.003～0.005
の範囲内とすることが好ましい。

さらに、必要に応じて上記第1の非水電解質で説明したのと同様の環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは
15 鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混合物等を添加して用いることもできる。

ここで、分子内に反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシ
20 ジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200～1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、
2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N,N-ジメチルアミノエチル
25 メタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。

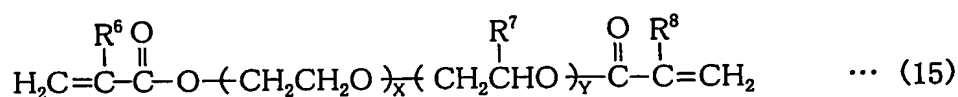
なお、これらの反応性二重結合を1つ有する化合物と上述したイオン導電性高分子化合物とを用いてsemi-IPN構造を形成する場合には、下記の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物を添

加する必要がある。

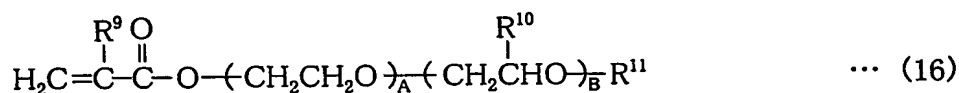
また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシー-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシー-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物が好適に用いられ

る。

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記一般式(15)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記一般式(16)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物を組み合わせて用いることが推奨される。



(但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)



(但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)

上記式(15)において、例えば、 $X=9$ 、 $Y=0$ 、 $\text{R}^6=\text{R}^8=\text{CH}_3$ が好ましく用いられる。一方、上記式(16)において、例え

ば $A = 2$ または 9 、 $B = 0$ 、 $R^9 = R^{11} = CH_3$ が好ましく用いられる。

また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

- 5 上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、上記イオン性液体と、高分子化合物との混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マイクロ波、高周波などを照射することにより、または混合物を加熱することにより、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。
- 10

ここで、上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物およびモノエステル化合物と、トリエステル化合物との組成比は、ポリオキシアルキレン成分の長さによって適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、モル比で、

- 15 $[\text{ジエステル化合物} / \text{モノエステル化合物}] = 0.1 \sim 2$ 、特に $0.3 \sim 1.5$ $[\text{ジエステル化合物} / \text{トリエステル化合物}] = 2 \sim 15$ 、特に $3 \sim 10$

の範囲内が電解質の強度向上という点から見て好ましい。

- 20 以上説明したように、本発明の非水電解質と、反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化（ゲル化）させて得られる高分子電解質は、上述した低温特性、サイクル特性、イオン導電性、粘着性等の上述した特性を有するのみならず、高い形状保持能力をも有するものである。

- 25 特に、分子中に反応性二重結合を有する化合物として、反応性二重結合を2個以上有するものを用いるとともに、上述した高分子化合物をも含む組成物を固化させた電解質は、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を有するため、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも一層高めることができる。

[電気二重層キャパシタ]

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタにおいて、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

ここで、分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、もしくはこれらを熱分解した石炭、または石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、これらをさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができるが、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから好ましい。

また、炭素質材料の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合

わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、10 nm～10 μm、好ましくは10～100 nm、より好ましくは20～40 nmであり、特に、炭素質材料の平均粒径の1/5000～1/2、特に1/1000～1/10であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、炭素質材料100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、公知の種々のバインダーポリマーを使用することができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。

特に、バインダーポリマーとして、(I) 下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂、(II) フッ素系高分子材料等を1種単独で、または(I)、(II)の2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

また、上記(I)の熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であり、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

上記(I)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(17)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることができる。



(式中、 r は 3 ～ 5、 s は 5 以上の整数を示す。)

次に、上記 (I I) のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 [P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化 3 フッ化エチレンとの共重合体 [P (V D F - C T F E)] 等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが 5 0 重量%以上、特に 7 0 重量%以上 (上限値は 9 7 重量%程度である) であるものが好適である。

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、5 0 0、0 0 0 ～ 2、0 0 0、0 0 0 が好ましく、より好ましくは 5 0 0、0 0 0 ～ 1、5 0 0、0 0 0 である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

これらのバインダーポリマーの添加量は、上記炭素質材料 1 0 0 重量部に対して、0. 5 ～ 2 0 重量部、特に、1 ～ 1 0 重量部であることが好ましい。

なお、分極性電極組成物の調製法には、特に限定はなく、例えば、上記炭素質材料およびバインダーポリマーを溶液状に調製することもでき、またこの溶液に必要な応じて溶媒を添加して調製することもできる。

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることになるが、塗布の方法は、特に限定されず、ドクターブレード、エアナイフ等の公知の塗布法を適宜採用すればよい。

この集電体を構成する正・負極としては、通常、電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体と

してアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

5 上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であるが、電極全体に占める活性炭の密度および電極の強度等を考慮すると、 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

10 なお、分極性電極は、分極性電極組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

さらに、上記活性炭には導電材を添加することもできる。導電材としては、活性炭に導電性を付与できるものであれば特に限定はなく、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、
15 カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

20 ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ であり、特に、上記活性炭の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、上記活性炭100重量部に対して
25 0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン

繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

5 本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させ、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解質または高分子電解質用組成物を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネート
10 トパックであればヒートシールすることにより組み立て、さらに組成物の場合は、これを反応硬化させればよい。

このようにして得られる本発明の電気二重層キャパシタは、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。
15

また、本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の
20 種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

[二次電池]

25 本発明に係る二次電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これらの正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された二次電池において、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

上記正極としては、正極集電体の表裏両面または片面に、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものを用いることができる。

5 なお、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより正極を形成することもできる。

上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はなく、例えば、上記電気二重層キャパシタで説明したバインダーポリマーを用いることができる。

10 上記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム箔または酸化アルミニウム箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

本発明では、上記正極活物質として、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）が用いられる。

ここで、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co, Mn, Ti, Cr, V, Al, Sn, Pb, Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等が挙げられる。

25 なお、正極用バインダー組成物には、上述のバインダー樹脂および正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

上記正極用バインダー組成物において、バインダーポリマー100

重量部に対して正極活物質の添加量は1, 000～5, 000重量部、好ましくは1, 200～3, 500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400重量部である。

一方、上記負極は、リチウム金属からなる負極、または負極集電体の表裏両面もしくは片面に、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。ここで、バインダーポリマーとしては、正極と同じものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極を形成してもよい。

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅箔または表面が銅メッキ膜にて被覆された金属箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

上記負極活物質としては、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, および15族の元素から選ばれる少なくとも1種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

また、リチウムイオンを吸蔵放出する周期表8～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物(SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス(Li_3BiO_4)、リチウム酸化亜鉛(Li_2ZnO_2)等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄 (Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、リチウム硫化銅 (Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$)) 等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、
5 具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, 0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム鉄窒化物 (Li_3FeN_4) 等が挙げられる。

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、
10 炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

なお、負極用バインダー組成物にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、上述の正極用バインダーと同様のものが挙げられる。

上記負極用バインダー組成物において、バインダーポリマー 100
15 重量部に対して負極活物質の添加量は 500～1,700 重量部、好ましくは 700～1,300 重量部であり、導電材の添加量は 0～70 重量部、好ましくは 0～40 重量部である。

上記負極用バインダー組成物および正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例え
20 ば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用または負極用バインダー組成物 100 重量部に対して 30～300 重量部程度である。

なお、正極および負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えば、アプリケーションロール等のローラーコーティング、スク
25 リーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを 10～200 μm 、特に 50～150 μm の均一な厚みに形成することが好ましい。

また、正負極間に介在されるセパレータとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維との混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

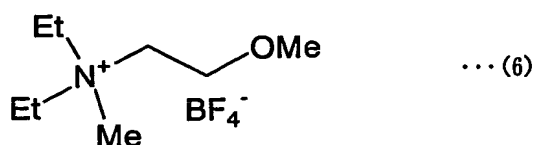
本発明の二次電池は、上述した正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、または捲回させて、さらにラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることで、組み立てられる。この場合、セパレータを正極と負極との間に介在させ、電池容器に収容した後、非水電解質を充填することとなる。なお、非水電解質として反応性二重結合を有する化合物を用いる場合には、電解質用組成物を充填し、電極間、セパレータと電極間の空隙に十分に浸透させた後に反応硬化させればよい。

このようにして得られる本発明の非水電解質二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の非水電解質二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、P H S等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に使用することができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[合成例 1] 化合物 (6) の合成



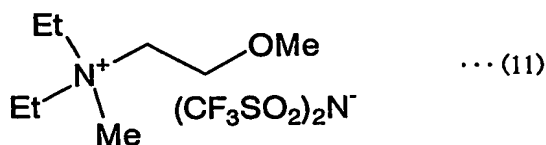
ジエチルアミン（関東化学（株）製）100 ml と 2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85 ml とを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127 MPa（1.3 kgf/cm²）であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56 g を溶解した水溶液200 ml を加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100 ml を加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9 g 得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24 g をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 ml に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 ml を加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16 g 得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0 g を蒸留水100 ml に溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37 g を加え、3時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸

(関東化学(株)製)を反応液がpH 5～6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温(25℃)で液体状の化合物(6)を12.39g得た。

[合成例2] 化合物(11)の合成



合成例1と同様の方法で得られた2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0gをアセトニトリル(関東化学(株)製)50mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製)9.5gを加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間撹拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物(11)を6.8g得た。

15 [合成例3] 熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成

撹拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール4000(PEG4000-S、三洋化成工業(株)製)60.20重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート7.84重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間撹拌、混合した後、1,4-ブタンジオール1.86重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)は 1.05×10^5 であった。

[合成例 4] セルロース誘導体の合成

8 g のヒドロキシプロピルセルロース（モル置換度（MS）＝4.65、日本曹達（株）製）を 400 mL のアクリロニトリルに懸濁させ、4 重量％の水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加えて 30℃で 4 時間攪拌した。その後、反応混合液を酢酸を用いて中和し、大量のメタノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを得た。

さらに、不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、乾燥した。

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析に供したところ N％が 7.3 重量％であることが判明した。この値からヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基によるキャップ率は 94％であることがわかった。

[合成例 5] オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500、ビニルアルコール分率＝98％以上）10 重量部とアセトン 70 重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1.81 重量部を水 2.5 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 67 重量部をアセトン 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水 400 重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 22.50 重量部であった。

ここで、PVA の単位分子量は 44 であり、グリシドール単位の分子量は 74 であるから、n 個のグリシドールが付加した（モル置換

度) PVAの単位分子量は、 $44 + 74n$ である。これと、仕込みのPVA重量と得られた生成物の重量とをもとにして、算出した平均のモル置換度(MS)は、 $n = 0.74$ であった。

一方、 ^{13}C -NMRスペクトル(Varian VXR 300
5 NMR spectrometerを用い、溶媒 D_2O でDEPT測定)をもとに、未反応のPVA由来の $-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ ユニットの C^* カーボンシグナル強度(A)と、その他のカーボンシグナル強度(C)との比較から求めた平均モル置換度(MS)は0.95であった。

10 さらに、(A)および(C)のシグナル強度を比較することにより、未反応の $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H})-$ ユニット分率を求めると、未反応分率aは、0.57であった。

したがって、グリシドールが付加することによって生じたジヒドロキシプロピル基(DHP)の反応分率bは $0.43(1-a)$ となり、
15 DHP鎖の平均長さ(L)は、 $L = \text{MS} / b = 2.21$ となる。

得られたPVAポリマー3重量部をジオキサン20重量部とアクリロニトリル14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、 25°C で10時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂(アンバー
20 ライト IRC-76, オルガノ(株)製)を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVA
25 Aポリマー誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている(封鎖率100%)ことが確認できた。

〔合成例 6〕 シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500，ビニルアルコール分率＝98%以上）3重量部と、1，4-ジオキサン20重量部と、アクリロニトリル14重量部とを仕込み、
5 攪拌下で水酸化ナトリウム0.16重量部を水1重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、25℃で10時間攪拌した。

次に、イオン交換樹脂（アンバーライト IRC-76，オルガノ（株）製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に
10 50重量部のアセトンを加えて不溶物を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVA誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の
15 吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率100%）ことが確認できた。

〔実施例 1〕 非水電解質

〈ポリウレタン樹脂膜の作製〉

合成例 3 で得られたポリウレタン樹脂 5 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 95 重量部と攪拌混合し、ポリウレタン樹脂溶液を得た。
20 得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

25 上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を 4 cm \times 4 cm の大きさに切り取り、測定器として RF インピーダンス／マテリアルアナライザー 4291B（アジレント・テクノロジー（株）製）を使用し、25℃，周波数 1 MHz におけるポリウレタン樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は 16.2 であった。

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を合成例 1 で得られたイオン性液体に 24 時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

5 〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を銅板 2 枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法により 25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

〈電位窓の測定〉

10 上記にて作製した高分子電解質膜を作用極および対極として白金電極を、参照極として銀／塩化銀電極を使用し、掃引速度 10 mV/秒で、サイクリックボルタンメトリーを用いて測定した結果、高分子電解質膜の電位窓は、銀／塩化銀電極に対して -3.0 V から +3.0 V であった。

15 [比較例 1]

〈ポリ塩化ビニル樹脂膜作製〉

ポリ塩化ビニル樹脂 5 重量部をテトラヒドロフラン 95 重量部と攪拌混合し、ポリ塩化ビニル樹脂溶液を得た。得られたポリ塩化ビニル樹脂溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより
20 塗布した後、120℃で 2 時間減圧乾燥し、ポリ塩化ビニル樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を 4 cm × 4 cm の大きさに切り取り、実施例 1 と同様にしてポリ塩化ビニル樹脂膜の比誘電率
25 を測定した結果、比誘電率は 3.1 であった。

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を合成例 1 で得られたイオン性液体に 24 時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を、実施例 1 と同様にして、25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $9.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

5 [比較例 2]

〈高分子電解質膜の作製〉

実施例 1 で得られたポリウレタン樹脂膜を、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（アルドリッチ社製）に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

10 〈電位窓の測定〉

上記にて作製した高分子電解質膜の電位窓を実施例 1 と同様にして測定した結果、銀／塩化銀電極に対して、-1.8Vから+2.7Vであった。

15 以上のように、合成例 1 のイオン性液体と導電性高分子であるポリウレタン樹脂からなる実施例 1 の高分子電解質膜は、合成例 1 のイオン性液体とポリ塩化ビニルとからなる比較例 1 の高分子電解質膜よりも、イオン導電性に優れていることがわかる。また、本発明のイオン性液体を使用した高分子電解質膜は、イミダゾリウム系のイオン性液体を使用した高分子電解質膜と比較して、広い電位窓を有していること
20 ができる。

[実施例 2] 電気二重層キャパシタ 1

〈分極性電極の作製〉

25 活性炭（MSP 20、関西熱化学（株）製）85重量部と、アセチレンブラック10重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン165重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の分極性電極合剤を得た。この分極性電極合剤を酸化アルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして正極を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

上記にて作製した分極性電極を12mmφに2枚切り取り、合成例1で作成したイオン性液体に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例1にて作製したポリウレタン樹脂膜を13mmφに切り取り、合成例1で作成したイオン性液体に24時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた分極性電極2枚を、イオン性液体を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、電気二重層キャパシタを作製した。

10 〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を2.5V、放電時の終止電圧を0V、電流密度を1.5mA/cm²とし、定電流充放電を行った。そして放電時における電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した結果、分極性電極当たりの静電容量は、33.4F/gとなった。

15 [実施例3] 電気二重層キャパシタ2

〈セルロース誘導体膜の作製〉

合成例3で得られたセルロース誘導体5重量部をプロピレンカーボネート95重量部と攪拌混合し、セルロース誘導体溶液を得た。得られたセルロース誘導体溶液を乾燥膜厚が30μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、セルロース誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

25 作製した電気二重層キャパシタについて実施例1において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したセルロース誘導体膜を用いた以外は、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.1F/gとなった。

[実施例 4] 電気二重層キャパシタ 3

〈オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 4 で得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 9 5 重量部と攪拌混合し、
5 オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、
120 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間減圧乾燥し、オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

10 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

15 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、33.0 F / g となった。

[実施例 5] 電気二重層キャパシタ 4

20 〈シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 5 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 9 5 重量部と攪拌混合し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニル
25 アルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間減圧乾燥し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて

作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

- 5 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 32.4 F/g となった。

[実施例 6] 電気二重層キャパシタ 5

〈ポリグリシドール誘導体膜の作製〉

- 10 合成例 6 で得られたポリグリシドール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、ポリグリシドール誘導体溶液を得た。得られたポリグリシドール誘導体溶液を乾燥膜厚が $30 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で 2 時間減圧乾燥し、ポリグリシドール誘導体膜を作製した。

- 15 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したポリグリシドール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

- 20 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、 32.0 F/g となった。

[実施例 7] 電気二重層キャパシタ 6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

- 25 予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシレンユニット数＝9）100 重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数＝2）70.15 重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート 8.41 重量部と、合成例 6 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビ

ニルアルコール誘導体 178.56 重量部とを混合し、この混合組成物 14.5 重量部に対し、合成例 1 で作製したイオン性液体を 85 重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

5 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 と同様に作製した分極性電極 2 枚を 12mmφ に、セルロースセパレータ (TF 40-35 ニッポン高度紙工業(株)製) を 13mmφ に切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた分極性電極 2 枚を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55℃ で 2 時間、80℃ で 0.5 時間加熱しゲル化させ、電気二重層キャパシタを作製した。

10 〈充放電試験〉

15 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、31.5 F/g となった。

20 〔実施例 8〕 二次電池 1

25 〈正極の作製〉

正極活物質として LiCoO_2 92 重量部と、導電剤としてケッチェンブラック 3 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 90 重量部に溶解した溶液 50 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 20 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤をアルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃ で 2 時間乾燥し、電極の厚みが 30 μm となるようにロールプレスして正極を作製した。

30 〈負極の作製〉

負極活物質として MCMB (MCMB 6-28、大阪ガスケミカル(株)製) 92 重量部、およびポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N

ーメチルー２ーピロリドン９０重量部に溶解した溶液８０重量部と、
Nーメチルー２ーピロリドン４０重量部とを攪拌・混合し、ペースト
状の負極用組成物を得た。この負極用組成物を銅箔上に、ドクターブ
レードにより塗布した後、８０℃で２時間乾燥し、電極の厚みが３０
5 μm となるようにロールプレスして負極を作製した。

〈電解液の調整〉

合成例２で得られたイオン性液体９６重量部にトリフルオロメタン
酸イミドリチウム４重量部を溶解させることによって電解液を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 上記にて作製した正極と負極をそれぞれ１１mm ϕ 、１２mm ϕ に
切り取り、上記で調整した電解液に浸し、３０分間減圧することによ
り液を含浸させた。さらに、実施例１にて作製したポリウレタン樹脂
膜を１３mm ϕ に切り取り、上記で調整した電解液に２４時間浸すこ
とによって電解液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と負極を、
15 電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで
密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

製作した二次電池について、充電電圧を４．２V、放電電圧を２．
7Vに設定し、電流密度０．０３mA/cm²の定電流で充放電試験
20 を行った結果、電池容量０．７０５mAh、１サイクル目の充放電効
率７３．８％となった。

〔実施例９〕 二次電池２

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例２にて作製したセルローズ
25 誘導体膜を用いた以外は、実施例８と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例８と同様の充放電試験を行った結
果、電池容量０．６９８mAh、１サイクル目の充放電効率７３．
２％となった。

[実施例 10] 二次電池 3

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 2 にて作製したオキシアル
キレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例
5 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結
果、電池容量 0.703 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.
6 % となった。

10 [実施例 11] 二次電池 4

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 3 にて作製したシアノ基置
換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、
実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

15 〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結
果、電池容量 0.700 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.
0 % となった。

[実施例 12] 二次電池 5

20 〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 4 にて作製したポリグリシ
ドール誘導体を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結
25 果、電池容量 0.696 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.
9 % となった。

[実施例 13] 二次電池 6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オ

キシレンユニット数＝9）100重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数＝2）70.15重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート8.41重量部と、合成例6で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体178.56重量部とを混合し、この混合組成物14.5重量部に対し、実施例8で調整した電解液を85重量部とアゾビスイソブチロニトリル0.5重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 実施例8と同様に作製した正極と負極とを、それぞれ11mmφ、12mmφに切り取り、セルロースセパレータ（TF40-30 ニッポン高度紙工業（株）製）を13mmφに切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と負極とを、電
15 解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後55℃で2時間、80℃で0.5時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例8と同様の充放電試験を行った結果、電池容量0.692mAh、1サイクル目の充放電効率73.1%となった。

〔実施例14〕 二次電池7

〈電解液の調整〉

25 電解液として合成例2で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート10重量部を添加した溶液を調整した。

〈二次電池の作製〉

電解液として上記で調整した電解液を使用した以外は、実施例8と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.708 mAh、1 サイクル目の充放電効率 75.5 % となった。

5 [実施例 15] 二次電池 8

〈二次電池の作製〉

実施例 8 にて作製した正極を 11 mm φ に切り取り、実施例 8 で調整した電解液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 で作製したポリウレタン樹脂膜を 13 mm φ に切り取り、実施例 8 で調整した電解液に 24 時間浸すことによって電解液
10 を含浸させた。この電解液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたりチウム金属を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

15 〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.695 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.7 % となった

20 [実施例 16] 二次電池 9

〈二次電池の作製〉

実施例 8 と同様に作製した正極を 11 mm φ に、セルロースセパレータ (TF 40-30 ニッポン高度紙工業 (株) 製) を 13 mm φ に切り取り、実施例 12 と同様に調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物
25 溶液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたりチウム金属を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55 °C で 2 時間、80 °C で 0.5 時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

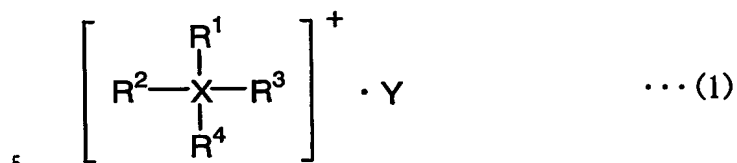
〈充放電試験〉

30 作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結

果、電池容量 0.688 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.2 % となった。

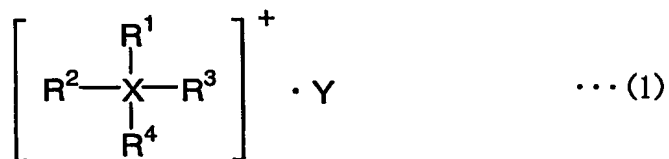
請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質。



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。]

2. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質。



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。]

3. リチウム塩を含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解質。

4. 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の非水電解質。

5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の非水電解質。

6. 前記イオン導電性高分子の25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の非水電解質。

7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。

8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。

9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。

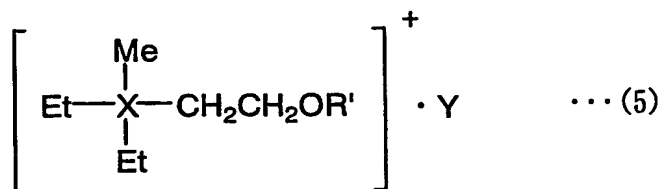


(式中、nは20～10,000の数を示す。)

11. 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $\text{R}^5\text{CO-}$ 基(式中、 R^5 は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、 $\text{R}^5\text{Si}_3\text{-}$ 基(R^5 は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $\text{H(OR}^6)_m\text{-}$ 基(R^6 は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。



12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第11項のいずれか1項に記載の非水電解質。
13. 前記Xが、窒素原子、 R' がメチル基、nが2であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。
14. 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

- 1 15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする請求の範囲第1項から第14項のいずれか1項に記載の非水電解質。

- 1 16. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであって、

前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

- 1 17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48, H01G9/058,
H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48, H01G9/058,
H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-220147 A (Yuasa Corp.), 09 August, 1994 (09.08.94), (Family: none)	1-17
A	EP 0657896 A1 (XEROX CORP.), 14 June, 1995 (14.06.95), & JP 7-238219 A & US 5454980 A	1-17
A	JP 11-86905 A (Toshiba Corp.), 30 March, 1999 (30.03.99), (Family: none)	1-17
A	EP 1089305 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 April, 2001 (04.04.01), & JP 2001-167630 A	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 December, 2003 (17.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11978

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1075005 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 February, 2001 (07.02.01), & JP 2001-256828 A & US 6376765 B1	1-17
P,A	JP 2003-86470 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 20 March, 2003 (20.03.03), (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48,
H01G 9/058, H01G 9/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48,
H01G 9/058, H01G 9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-220147 A(株式会社ユアサコーポレーション)1994.08.09(ファミリーなし)	1~17
A	EP 0657896 A1(XEROX CORPORATION)1995.06.14 & JP 7-238219 A & US 5454980 A	1~17
A	JP 11-86905 A(株式会社東芝)1999.03.30(ファミリーなし)	1~17
A	EP 1089305 A2(Fuji Photo Film Co., Ltd.)2001.04.04 & JP 200 1-167630 A	1~17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進



4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1075005 A2(FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)2001.02.07 & JP 2001-256828 A & US 6376765 B1	1～17
P, A	JP 2003-86470 A(日清紡績株式会社)2003.03.20(ファミリーなし)	1～17